

10/309160

PCT/JP03/03783

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

27.03.03

SEP 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 5月13日

出願番号
Application Number:

特願2002-136522

[ST.10/C]:

[JP2002-136522]

REC'D 23 MAY 2003

WIPO

PCT

出願人
Applicant(s):

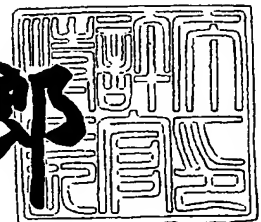
日立造船株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3033888

【書類名】 特許願
【整理番号】 P020137
【提出日】 平成14年 5月13日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01J
【発明者】
【住所又は居所】 大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内
【氏名】 市来 正義
【発明者】
【住所又は居所】 大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内
【氏名】 矢野 和宏
【発明者】
【住所又は居所】 大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内
【氏名】 日数谷 進
【特許出願人】
【識別番号】 000005119
【氏名又は名称】 日立造船株式会社
【代理人】
【識別番号】 100060874
【弁理士】
【氏名又は名称】 岸本 瑛之助
【選任した代理人】
【識別番号】 100079038
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡邊 彰

【選任した代理人】

【識別番号】 100083149

【弁理士】

【氏名又は名称】 日比 紀彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100069338

【弁理士】

【氏名又は名称】 清末 康子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002820

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高温脱硝触媒およびその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化ジルコニウムと SO_3 または SO_4^{2-} よりなり、固体酸強度(Ho)が $\text{Ho} \leq -11.93$ である触媒であって、反応温度 $450 \sim 800^\circ\text{C}$ の高温域で使用する高温脱硝触媒。

【請求項2】 酸化ジルコニウムと SO_3 または SO_4^{2-} よりなる担体であって、固体酸強度(Ho)が $\text{Ho} \leq -11.93$ である担体に、タングステン酸化物、モリブデン酸化物およびホウ素酸化物のうち少なくとも一つを担持させた触媒であって、反応温度 $450 \sim 800^\circ\text{C}$ の高温域で使用する高温脱硝触媒。

【請求項3】 ジルコニウムの硝酸塩または塩化物の水溶液を塩基性化し、生じた水酸化ジルコニウム沈殿を乾燥した後、これに硫酸根を担持させ、焼成することを特徴とする請求項1記載の高温脱硝触媒の製造法。

【請求項4】 ジルコニウムの硫酸塩の水溶液を塩基性化し、生じた水酸化ジルコニウム沈殿を取り出して、要すれば乾燥した後、焼成することを特徴とする請求項1記載の高温脱硝触媒の製造法。

【請求項5】 セラミックスペーパーの繊維間に分散保持されてなることを特徴とする請求項1または2記載の高温脱硝触媒。

【請求項6】 触媒 $10 \sim 35$ 重量%を含む希硫酸スラリーをセラミックスペーパーに含浸し、要すれば乾燥した後、焼成することを特徴とする請求項5記載の高温脱硝触媒の製造法。

【請求項7】 平板状セラミックスペーパーと波板状セラミックスペーパーとが交互に積層して得られるハニカム構造体の繊維間に分散保持されてなることを特徴とする請求項1または2記載の高温脱硝触媒。

【請求項8】 触媒 $10 \sim 35$ 重量%を含む希硫酸スラリーを、平板状セラミックスペーパーと波板状セラミックスペーパーとが交互に積層して得られるハニカム構造体に含浸し、要すれば乾燥した後、焼成することを特徴とする請求項7記載の高温脱硝触媒の製造法。

【請求項9】 スラリーに固形分濃度10～40重量%のシリカコロイド溶液をスラリーに対し0.05～1.0体積比加えることを特徴とする請求項6または8記載の高温脱硝触媒の製造法。

【請求項10】 請求項1、2、5および7のいずれかに記載の触媒の存在下にアンモニアを還元剤として用い450～800℃で排ガス中のNO_xを還元することを特徴とする高温脱硝方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ボイラ、ガスタービン、エンジン、燃焼炉等から出る排ガスに還元剤としてアンモニアを注入し、触媒の存在下に排ガス中の窒素酸化物を選択的に還元除去する脱硝方法（SCR法）、およびこの方法に用いられる触媒並びにその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

SCR法に用いられる触媒は、一般にアナターゼチタニアにバナジウム酸化物を吸着担持し、それにタングステン、モリブデンなどの酸化物を添加したものである。この触媒は350～400℃付近に活性反応温度のピークをもち、400℃以上では反応温度の上昇につれて脱硝性能が低下する。この触媒の代表的特性を図3に示す。上記触媒は、特に450℃以上では脱硝性能の急激な低下を示し、500℃以上ではアンモニアの燃焼によるNO_xの生成が認められるようになる。

【0003】

最近、排熱回収ボイラを備えないガスタービン等のように、450～600℃でSCR法による脱硝を実現させる必要がある排ガス系がいくつかあり、排ガスを冷却することなく450～600℃で有効に排ガスを脱硝することができる方法、およびこの方法に用いられる触媒が求められている。

【0004】

高温域での脱硝には無触媒での窒素酸化物の選択的還元法（NCSCR法）が知

られているが、この方法での最適な温度は700～800℃であり、脱硝性能も実用的には60%が限度である。

【0005】

従来、上記のような温度領域での使用を目的として、チタニアにタングステン酸化物を担持させた触媒やゼオライト担体にタングステン酸化物を担持させた触媒が提案されている。

【0006】

しかし、これらの触媒の脱硝性能は、通常の温度範囲で使用されるバナジウム酸化物担持の脱硝触媒と比べ明らかに低く、90%以上の脱硝率を得るには大量の触媒、過剰の還元剤の注入、排ガスへの特殊な添加物の注入などが必要になる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、450～800℃で有効に排ガスを脱硝することができる方法、およびこの方法に用いられるする触媒を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

450℃以上の高温で脱硝性能が低下するのは、以下の2要因による。

【0009】

- ① 触媒表面のアンモニア酸化・分解反応
- ② 触媒へのアンモニア吸着量の減少。

【0010】

これらの要因に対し、必要かつ十分な対策を講じた触媒を開発すれば、通常温度域でのSCR法と同様なシステムで高温域での効率的な脱硝が行える。本発明は、このような観点からなされたものである。

【0011】

【発明の実施の形態】

アンモニアの酸化は、触媒表面に存在する活性化酸素種 (O^- , O_2^- 等) による吸着アンモニアからの水素引き抜き作用に端を発すると考えられる。

活性酸素種は温度が高いほど容易に生成する。逆に触媒のプロトン (H^+) 供与作用が強ければ、吸着アンモニアは安定な NH_4^+ となり $600^\circ C$ 以下では殆ど酸化・分解作用を受けない。

【0012】

また、通常の触媒固体表面は $450^\circ C$ 以上では殆どアンモニアの吸着作用を示さない。

【0013】

すなわち、通常のSCR脱硝触媒を $450^\circ C$ 以上の高温域で使用すると、アンモニアは殆ど吸着されず、吸着しても少量の吸着アンモニアは周辺に多量に存在する活性酸素種の作用で酸化分解され、 N_2 あるいはNOが生成する。この典型的な例を、上述したように、図3に示す。同図から分かるように、 $430^\circ C$ 以下では有効な脱硝性能を示していた触媒が $450^\circ C$ 以上で急激な脱硝性能の低下を示し、 $500^\circ C$ 以上では逆にNOxの生成が観測される。

【0014】

触媒固体表面は室温で一般に表面水酸基 ($-OH$) に覆われていると考えられるが、昇温するに従い表面脱水反応により活性酸素種が形成される ($2OH \rightarrow O^- + H_2O$: ルイス酸点の発現)。

【0015】

固体酸表面では水酸基水素の帯電が認められ (ブレンステッド酸点の発現)、アンモニア吸着性は高いが、昇温に従ってブレンステッド酸点が減少しルイス酸点が増大する。

【0016】

アンモニアによるSCR反応は、ブレンステッド酸点とルイス酸点の混在に依って触媒されると考えられるが、両者のバランスが崩れると脱硝性能は低下する。

【0017】

低温時：ブレンステッド酸点の増大、ルイス酸点の減少
高温時：ブレンステッド酸点の減少、ルイス酸点の増大。

【0018】

以上の観点から、450℃以上の高温域においてブレンステッド酸とルイス酸のバランスが適正な範囲にあり、かつ表面の酸点の数（酸量）が高く、熱的安定性が高い物質が高温域の脱硝触媒として望まれる。

【0019】

すなわち、固体超強酸は、酸強度が高いので、表面水酸基水素の帯電が強く高温でも的確にアンモニアを吸着しうる。ここで、アンモニアはプロトンと反応して安定な NH_4^+ イオンとして吸着され脱硝反応に寄与する。

【0020】

個体超強酸作用を示す物質の中で、ジルコニウム酸化物に硫酸根（ SO_4^{2-} または SO_3 ）を作用させて得た複合酸化物は、酸強度が最も強いものとして知られている（「硫酸を利用した固体超強酸触媒の調製」、荒田一志、硫酸と工業、平成9年9月発行、第123頁）。

【0021】

しかしながら、この物質を脱硝触媒として、ガスタービン排ガスのように SO_x を殆ど含まないガス系で500℃以上の温度で使用すると、硫酸根の脱離現象が起こり、脱硝性能が安定しない場合がある。また、酸化錫系統、酸化鉄系統などの固体超強酸も知られているが、これらは超強酸作用とは別に酸素の乖離吸着作用が激しく、アンモニアの酸化を加速し望ましくない。

【0022】

本発明者は、上記考察から、高温でも強いブレンステッド酸点が存在する“固体超強酸”を触媒として用いれば、高温域で実用的な脱硝性能を発揮することを見い出した。

【0023】

本発明による触媒は、硫酸根を作用させたジルコニウムから高温での硫酸根の脱離を低減し、高温時のアンモニアSCR反応の活性を安定化させたものである。

【0024】

すなわち、本発明による第1の触媒は、酸化ジルコニウムと SO_3 または SO_4^{2-} よりなり、固体酸強度（ H_0 ）が $H_0 \leq -11.93$ である触媒であって

、反応温度450～800℃、好ましくは500～800℃、より好ましくは550～750℃の高温域で使用する高温脱硝触媒である。

【0025】

本発明による第2の触媒は、酸化ジルコニウムと SO_3 または SO_4^{2-} よりなり、かつ、固体酸強度(Ho)が $\text{Ho} \leq -11.93$ である担体に、タンゲステン酸化物、モリブデン酸化物およびホウ素酸化物のうち少なくとも一つを担持させた触媒であって、反応温度450～800℃、好ましくは500～800℃、より好ましくは550～750℃の高温域で使用する高温脱硝触媒である。

【0026】

第1の触媒は、好ましくは、ジルコニウムの硝酸塩または塩化物の水溶液を、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ水溶液あるいはアンモニア水溶液のような塩基溶液の添加により塩基性化し、生じた水酸化ジルコニウム沈殿を、好ましくは濾取ついで水洗し、その後、得られる白色粉体(水酸化ジルコニウム)を好ましくは300℃以下で乾燥させ、好ましくは500～800℃、より好ましくは500～600℃で焼成することにより製造される。

【0027】

第1の触媒は、また、ジルコニウムの硫酸塩の水溶液を、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ水溶液あるいはアンモニア水溶液のような塩基溶液の添加により塩基性化し、生じた水酸化ジルコニウム沈殿を好ましくは濾取ついで水洗し、その後、得られる白色粉体(水酸化ジルコニウム)を好ましくは300℃以下で乾燥させ、好ましくは500～800℃、より好ましくは500～600℃で焼成することにより製造される。

【0028】

第2の触媒の製造において、担体に、タンゲステン酸化物、モリブデン酸化物およびホウ素酸化物のうち少なくとも一つを担持させるには、通常の場合浸担持法が適用されて良いが、担体のイオン吸着性を利用した吸着担持法を用いるのが望ましい。その他は、第1触媒の製造と同じであってよい。

【0029】

第1および第2の触媒は、基本的に粉末状であるが、セラミックスペーパーの

繊維間に分散保持された形態を取ってもよい。これは、触媒10～35重量%を含む、好ましくは0.1規定以下の希硫酸のスラリーをセラミックスペーパーに含浸し、要すれば乾燥した後、焼成することにより製造される。該スラリーは、固形分濃度10～40重量%のシリカコロイド溶液をスラリーに対し0.05～1.0体積比含んだものであってもよい。このような無機バインダーを含むスラリーを用いることにより、より強固な板状触媒が形成される。

【0030】

第1および第2の触媒は、平板状セラミックスペーパーと波板状セラミックスペーパーとが交互に積層して得られるハニカム構造体の繊維間に分散保持された形態を取ってもよい。これは、触媒10～35重量%を含む、好ましくは0.1規定以下の希硫酸のスラリーを、平板状セラミックスペーパーと波板状セラミックスペーパーとが交互に積層して得られるハニカム構造体に含浸し、要すれば乾燥した後、焼成することにより製造される。該スラリーは、固形分濃度10～40重量%のシリカコロイド溶液をスラリーに対し0.05～1.0体積比含んだものであってもよい。このような無機バインダーを含むスラリーを用いることにより、より強固な板状触媒が形成される。

【0031】

本発明による触媒は、高温において硫酸根の脱離が少なく、強い固体酸性が維持され、アンモニアの酸化を加速せず、かつ十分に高い酸強度 ($H_0 \leq -11.93$) と酸量を持つものであり、したがって、450～800℃、好ましくは500～800℃、より好ましくは550～750℃の高温域でアンモニアSCR反応に好適に使用することができる。

【0032】

本発明による触媒は、熱安定性が高く800℃の長時間加熱でも活性の低下は微弱である。また、硫酸塩の生成傾向は観測されず、SO_x被毒の懸念はない。

【0033】

固体物性として、比表面積は10～100 m² / gで、ジルコニア結晶型は正方系と単斜晶系が混在したものであり、ピーク比率などは調製条件によって異なるが、固体酸酸強度・触媒活性には明確な関係は見いだせない。

【0034】

タングステン酸化物、モリブデン酸化物および／またはホウ素酸化物の担持は、触媒の酸強度にはあまり影響せず、主として酸量に影響する。すなわち、担持量が過小であると生成する超強酸酸量が減少し、過大であると過剰分は超強酸点の生成に寄与せず、反応物質の細孔内拡散性の阻害要因となる。

【0035】

高温域でのアンモニアSCR触媒にとって重要な点は、固体超強酸点の発現にあり、各種スペクトルデータなど固体表面構造解析により得られる各種固体物性は触媒性能に大きな影響を与えない。

【0036】

酸強度（ H_0 ）は、表面水酸基水素の帯電強度またはその電離平衡を示す指標であり、一般にはハメット指示薬によって測定される。通常のチタニア、シリカ、アルミナなどの酸強度は $+1.5 \geq H_0 > -5.6$ 程度であり、固体超強酸の酸強度と比較して 10^6 倍以上の相違がある。簡便には、乾燥した固体酸化物をベンゼンに投入してベンゼンの発色現象を観察すれば、超強酸点の発現を定性的に視認することができる。酸量は一般に NH_3 吸着昇温脱離法（ NH_3 TPD）により測定される。

【0037】

本発明を要約すると、次の通りである。

【0038】

① 450～800℃の高温域でのアンモニアSCR触媒として、固体超強酸触媒が好適である。

【0039】

② 多数の固体超強酸物質が知られているが、その中で最も酸強度が高い硫酸根担持ジルコニアは、アンモニア酸化性が低く特に550℃以上での触媒性能が高い。

【0040】

③ 上記物質からなる触媒は、高温での使用時の硫酸根脱離などの影響により性能が安定しない嫌いがあるが、タングステン酸化物、モリブデン酸化物および／

または硼素酸化物の担持により、必要な熱安定性が得られる。

【0041】

- ④ 触媒性能は酸強度、酸量に支配され、その他の固体物性値との関連は薄い。

【発明の実施の形態】

本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

【0042】

実施例

(1) 水酸化ジルコニウムの調製

表1に示す各種ジルコニウム塩を10倍容量の0.01規定の硫酸酸性溶液に溶解し、それに1.0規定の NH_3 水を滴下して生成した白色沈殿物を濾取し、1回水洗し、120℃で乾燥した。乾燥物を100メッシュ以下の粉末に摩砕し、超強酸触媒の原料とした。

【0043】

【表 1】

	ジルコニウム塩	生成粉体の比表面積
A	オキシ塩化ジルコニウム 8 水和物 $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$	SA: $230m^2/g$
B	硫酸ジルコニウム (EAKO CHEMICAL)	SA: $125m^2/g$
C	硝酸ジルコニウム 2 水和物 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	SA: $98m^2/g$

【0044】

(2) 超強酸点の発現

表 1 に示す各種水酸化ジルコニウムの粉末を再度空气中 $120^\circ C$ で通気乾燥し、冷却せずに迅速に $1mol/l$ の硫酸アンモニウム水溶液に投入し、この液を加熱蒸発により蒸発乾固した。このとき Zr と硫酸根のモル比率が 0.1 対 1 となるように硫酸アンモニウム水溶液量を調整した。

【0045】

蒸発乾固物を120℃で3時間乾燥した後、100メッシュ以下に摩砕し、空气中600℃で3時間焼成した。

【0046】

得られた超強酸物質の比表面積と超強酸点の発現を測定した。超強酸強度の測定はハメット指示薬では測定できないので、Arの吸脱着平衡の活性化エネルギーから推定した。結果を表2に示す。

【0047】

【表2】

	超酸性点の発現	比表面積	結晶型
D	-12.5<Ho<-11.9	110m ² /g	正方晶<単斜晶
E	Ho<-12.5	91m ² /g	正方晶>単斜晶
F	-12.5<Ho<-11.9	76m ² /g	正方晶<単斜晶

【0048】

(3) 触媒活性

最も強い酸強度を示す超強酸物質(E)を圧縮成型して、10～30メッシュの粒状触媒とした。これを触媒(E)とする。

【0049】

超強酸物質(E)を圧縮成型して得られた10～30メッシュの粒状担体をメタ・タングステン酸アンモニウム1.0mol/l水溶液に30分浸漬し、乾燥し、空气中400℃で3時間焼成して粒状触媒(G)を得た。

【0050】

石英ガラス製の反応管に粒状触媒(E)を充填し、電気炉中で450～600℃で下記反応条件で脱硝性能を測定した。粒状触媒(G)についても同様の操作で脱硝性能を測定した。この結果を図1に示す。

【0051】

反応条件 SV: 90,000 l/h (処理ガス流量/触媒層体積)

入口ガス組成 NO : 50 ppm

NH₃ : 60 ppm

O₂ : 10重量%

H₂O : 10重量%

CO₂ : 9重量%

N₂ : バランス

(4) 板状触媒の性能

超強酸物質(E)の粉体(100メッシュ以下)に純水を加え、固形分20重量%のスラリーを得た。その際、粉体の凝集防止を目的に水に対し1/1000～1/2000(体積比)の濃硫酸を加えた。

【0052】

このスラリーにセラミックスーパー(日本無機製SMS05)を浸漬し、スラリー(固形分+水)をペーパーの繊維間に保持させ、120℃で乾燥し、600℃で3時間焼成して、固形分超強酸粉体を52g/m²(ペーパー片面)を分散保持した板状触媒を得た。これを固形分20重量%のコロイダルシリカ(日産

化学製スノーテックス0)に5分間浸漬し、120℃で乾燥して強固な板状触媒(H)を得た。

【0053】

さらに、板状触媒(H)をメタ・タングステン酸アンモニウム1.0mol/lの水溶液に30分浸漬し、乾燥し、空气中600℃で3時間焼成して板状触媒(J)を得た。

【0054】

脱硝反応装置に板状触媒(H)を充填し、電気炉中で反応温度を500℃、550℃および600℃に調整し、下記反応条件で脱硝性能を測定した。板状触媒(J)についても同様の操作で脱硝性能を測定した。この結果を図2に示す。

【0055】

反応試験条件

ガス組成 入口NO: 5.0ppm
 入口NH₃ / NO_x比: 0.6~1.5
 O₂ : 10重量%
 H₂ O : 10重量%
 CO₂ : 9重量%
 N₂ : 残部

触媒量 AV: 20Nm³/h

(AV=処理ガス流量/触媒幾何表面積)

【0056】

【発明の効果】

本発明によれば、450~800℃、好ましくは500~800℃、より好ましくは550~750℃の高温域で有効に排ガスを脱硝することができる方法、およびこの方法に用いられる触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例における反応温度と脱硝率の関係を示すグラフである。

【図2】

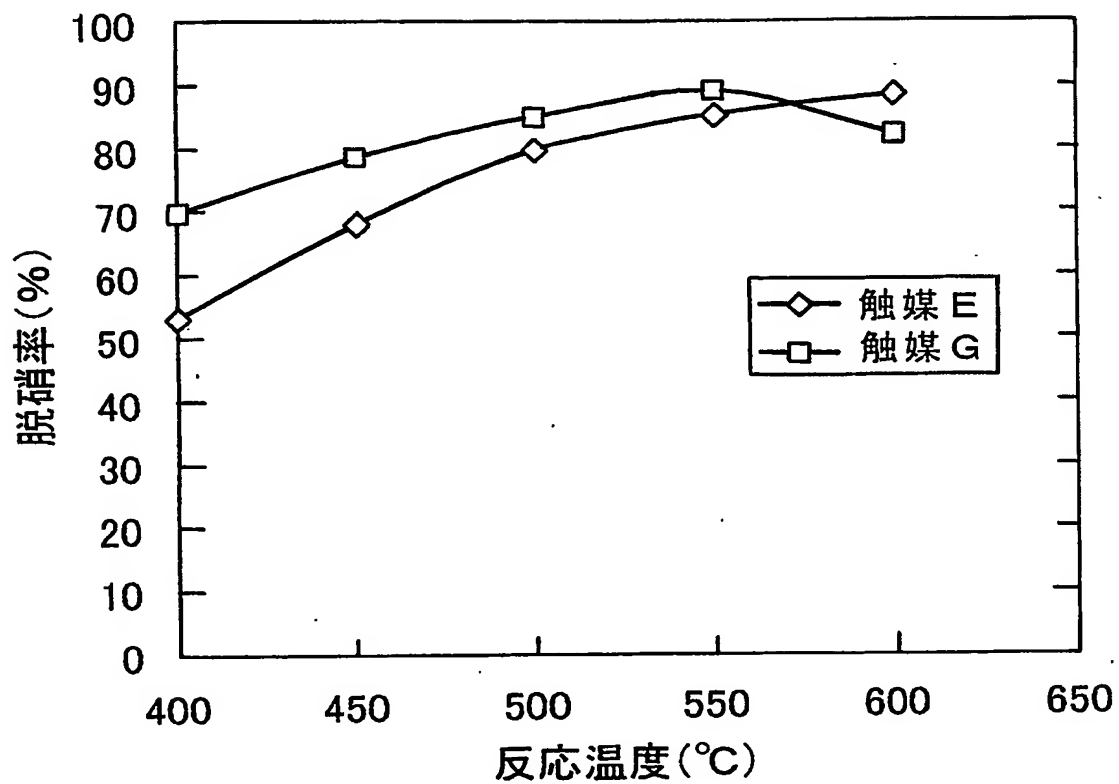
実施例における $\text{NH}_3 / \text{NO}_x$ モル比と脱硝率の関係を示すグラフである。

【図 3】

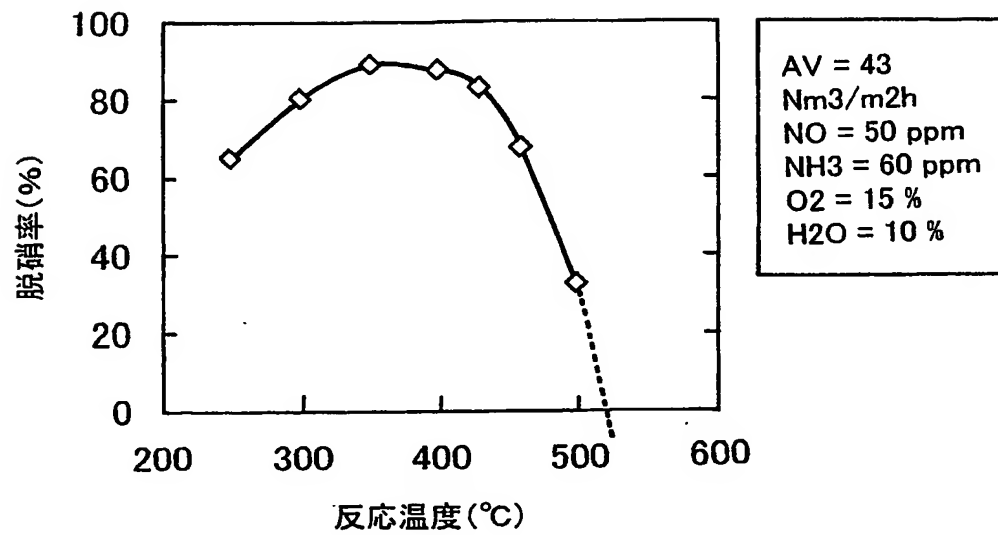
従来触媒の脱硝性能を示す反応温度と脱硝率の関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 450～800℃の高温域で有効に排ガスを脱硝することができる方法、およびこの方法に用いられるする触媒を提供する。

【解決手段】 第1の触媒は、酸化ジルコニウムと SO_3 または SO_4^{2-} よりなり、固体酸強度(H₀)が $\text{H}_0 \leq -11.93$ である触媒であって、反応温度450～800℃、好ましくは500～800℃、より好ましくは550～750℃の高温域で使用する高温脱硝触媒である。第2の触媒は、酸化ジルコニウムと SO_3 または SO_4^{2-} よりなり、かつ、固体酸強度(H₀)が $\text{H}_0 \leq -11.93$ である担体に、タングステン酸化物、モリブデン酸化物およびホウ素酸化物のうち少なくとも一つを担持させた触媒であって、反応温度450～800℃、好ましくは500～800℃、より好ましくは550～750℃の高温域で使用する高温脱硝触媒である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005119]

1. 変更年月日

1997年12月26日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号

氏 名

日立造船株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.